

Partial Translation of JP 1991-242657

Publication Date: October 29, 1991

Application No.: 1990-40674

Filing Date: February 21, 1990

Applicant: RICOH KK

Inventor: Fumihiko SASAKI

Inventor: Yoichiro WATANABE

Inventor: Yasutaka IWAMOTO

Inventor: Chiharu MOCHIZUKI

[Claim 1] Electrostatic latent image developer, comprising:

(a) a toner containing fatty acid metal salt and

(b) carrier nuclide particles each having a silicone resin coating layer containing fatty acid metal salt on each surface of the carrier nuclide particles.

p.540, bottom right column, lines 3-14

Examples of fatty acids forming the fatty acid metal salt used in the present invention include caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, undecanoic acid, lauric acid, tridecanoic acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, margaric acid, stearic acid, arachic acid, behenic acid, lignoceric acid, cerotic acid, and mixtures thereof. Examples of metal salts include lithium, sodium, potassium, copper, silver, magnesium, calcium, zinc, strontium, cadmium, barium, aluminum, tin, lead, iron, nickel, etc.

p.541, top left column, lines 4-10

As a silicone resin for coating a carrier used in the present invention, a heretofore-known silicone resin may be used. For example, a straight silicon comprising only organosiloxane bonds and a silicone resin modified with alkyd, polyester, epoxy, urethane, etc., are mentioned.

p.542, bottom left column, lines 2-12

Production Example 1 of carrier

Formulation of a coating-layer formation liquid

Silicone resin solution 100 parts by weight

Toluene 100 parts by weight

Carbon black 3 parts by weight

zinc stearate 10 parts by weight

The above-mentioned formulation was dispersed for 30 minutes with a homomixer to thereby give a coating-layer formation liquid. The coating-layer formation liquid was applied to the surfaces of spherical ferrites (1000 parts by weight) with an average particle diameter of 70 μ m using a fluidized-bed coater, giving carrier particles I.

p.543, top left column, lines 11-15

To 100 parts by weight of the toner particles, 0.5 part by weight of hydrophobic silica and 0.5 part by weight of zinc stearate were mixed with a Henschel mixer, giving toner particles I.

ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER**Publication number:** JP3242657**Publication date:** 1991-10-29**Inventor:** SASAKI FUMIHIRO; WATANABE YOICHIRO; IWAMOTO
YASUTAKA; MOCHIZUKI CHIHARU**Applicant:** RICOH KK**Classification:****- International:** G03G9/113; G03G9/113; (IPC1-7): G03G9/113**- European:****Application number:** JP19900040674 19900221**Priority number(s):** JP19900040674 19900221**Report a data error here****Abstract of JP3242657**

PURPOSE: To eliminate poor cleaning and filming to a photosensitive body and to stabilize electric chargeability characteristics by using a toner containing an fatty acid metal salt and a carrier coated with a silicone resin containing a fatty acid metal salt. **CONSTITUTION:** This developer comprises the toner containing the fatty acid metal salt and the carrier having on the surface of the coating layer containing the fatty acid metal salt. It is preferred for the toner to have a volume average particle diameter of $\leq 10\mu\text{m}$. This toner can be prepared, e.g., by kneading a binder resin, such as a styrene-*n*-butylmethacrylate copolymer, a colorant, a polarity controller, and the like, pulverizing and classifying them, and adding the fatty acid metal salt, such as zinc stearate, and the carrier can be prepaid, for example, by coating spherical ferrite particles with a coating fluid containing a silicone resin, a colorant, zinc stearate, and the like.

Data supplied from the esp@cenef database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-242657

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月29日

G 03 G 9/113

7144-2H G 03 G 9/10

3 5 2

3 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 静電潜像現像剤

⑯ 特 願 平2-40674

⑰ 出 願 平2(1990)2月21日

⑱ 発 明 者 佐々木 文 浩 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 渡 辺 陽 一 郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 岩 本 康 敬 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 望 月 千 春 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 友松 英爾

明 細 書

1. 発明の名称

静電潜像現像剤

2. 特許請求の範囲

1. (a)脂肪族金属塩を含有するトナーと、(b)

キャリア核体粒子表面に脂肪族金属塩を含有したシリコン樹脂被覆層をもつキャリア核体粒子とを含有することを特徴とする静電潜像現像剤。

2. 前記トナー粒子の体積平均粒子径が10μm

以下であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像剤。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、乾式二成分系の静電潜像現像剤に関する。

〔従来技術〕

従来からキャリア粒子とトナー粒子との混合物からなるいわゆる乾式二成分現像剤はよく知られている。この乾式二成分現像剤は、比較的

大きな粒子表面上に微小なトナー粒子が、両粒子の摩擦により発生した電気力により保持されており、静電潜像に近接すると、静電潜像が形成する電界によるトナー粒子に対する潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の結合力に打ち勝って、トナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて静電潜像が可視化されるものである。

そして、現像剤により可視化されたトナー像は理想的にはすべて転写紙に転写されるのが望ましいが、実際には感光体上に転写しきれなかったトナーが残留するため、この残留トナーをクリーニング装置で除去しなければならない。

残留トナー（未転写トナー）をクリーニングする方法としては(1)ファブラス、(2)ブレード、(3)磁気ブラシなどによっているのが一般的である。しかし、ファブラス法はクリーニング装置が大型になる上、クリーニングはあまり良くない。また磁気ブラシ法では装置は大型、複雑になりコストが高くなるという欠点がある。

特開平3-242657 (2)

これに対し、ブレード法では上記の欠点を解消しているものの、未だクリーニング性は満足のいくものではなかった。更に、近年、電子写真法の高画質化を目的としてトナー粒子の小径化(とくに $10\mu\text{m}$ 以下)が盛んに行なわれているが、この小径化の副作用としてクリーニング性が悪くなるという問題がある。

これに対して特開昭48-47345号に示されるようにトナーに摩擦減少物質を添加してクリーニング性を改善しようとしているが、クリーニング性を改善するためにはトナー中に相当量添加する必要があり、そうするとこの摩擦減少物質の蓄積により帯電量に変化したり、感光体表面に前記物質がフィルミングしたりする。

また特開昭64-9468, 9469, 9470, 33559号にキャリアコート膜に脂肪酸金属塩を含むキャリアが提案されているが、このような現像剤では経時の使用により、クリーニング性の改良効果が劣ってくるという欠点があった。

また、特開平1-136165, 136166, 136167では、

〔構成〕

本発明は、(a)脂肪酸金属塩を含有するトナーと、(b)キャリア核体粒子表面に脂肪酸金属塩を含有したシリコーン樹脂被覆層をもつキャリア核体粒子とを含有することを特徴とする静電潜像現像剤に関する。とくに前記トナー粒子の体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である場合には、(a)、(b)両方に脂肪酸金属塩を含有させ、かつ(b)成分において脂肪酸金属塩がシリコーン樹脂被覆層中に包含されていることが効果的である。

キャリアのコート膜への脂肪酸金属塩の添加量としては、コート材に対して1~30wt%、好ましくは3~20wt%がよく、1wt%より少ないと、クリーニング不良に対する効果が不十分で、30wt%を超えるとコート膜の強度が弱くなる。

また、トナーに対する脂肪酸金属塩の添加量は0.01~3wt%、好ましくは0.05~1wt%がよく、0.01wt%より少ないとクリーニング不良に対する効果が不十分であり、3wt%を超えると感

コート層表面に、脂肪酸金属塩を含んだキャリアと脂肪酸金属塩を含有するトナーが提案されている。この現像剤ではトナーに含有させる脂肪酸金属塩の量を少なくすることができ、前記欠点のような感光体へのフィルミングは防止できるものの経時使用によりキャリア表面上の脂肪酸金属塩の量が増加しやすく、帯電量等が増加してしまうという欠点があった。

〔目的〕

本発明の目的は、

- (1) キーニング不良のない乾式二成分系現像剤の提供。
 - (2) 繰り返し使用においてもクリーニング性を満足し、帯電特性も安定した乾式二成分系現像剤の提供。
 - (3) 繰り返し使用においても、感光体フィルミングのない乾式二成分系現像剤の提供。
 - (4) キャリア表面へのトナー附着を防止した乾式二成分系現像剤の提供
- にある。

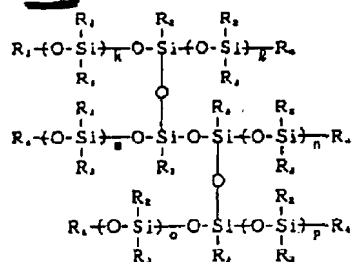
光体あるいはキャリアへのフィルミングを発生しやすくなる。

本発明で用いる前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸としては例えばカプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸及びその混合物などがあり、また金属塩にはリチウム、ナトリウム、カリウム、銅、銀、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、カドミウム、バリウム、アルミニウム、スズ、鉛、鉄、ニッケルなどの金属塩などがあげられる。

本発明においてシリコーン樹脂で被覆するキャリア核体粒子としては、従来より公知のものでよく例えば炭、コバルト、ニッケル等の強磁性金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物；ガラスビーズ等が挙げられる。これら核体粒子の平均粒径は通常 $10\sim$

1000 μm 、好ましくは30~500 μm である。なお、シリコーン樹脂の使用量としては、通常キャリア核体粒子に対して1~10重量%である。

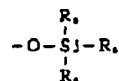
本発明で用いられるキャリア被覆用のシリコーン樹脂としては、従来知られているいずれのシリコーン樹脂であってもよく、オルガノシロキサン結合のみからなるストレートシリコンおよびアルキッド、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどで変性したシリコーン樹脂が挙げられる。



上記式中 R_1 は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基またはフェニル基、 R_2 および R_3 はヒドロキシ基、炭素原子数1~4のアルキル

特開平3-242657 (3)

基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数2~4のアルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エチレンオキサイド基、グリシジル基または



R_6 、 R_7 はヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数2~4のアルケニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p は1以上の整数を示す。

上記各置換基は未置換のもののほか、例えばアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、アルキル基、フェニル基、エチレンオキシド基、グリシジル基、ハロゲン原子のような置換基を有していてもよい。

市販品としては信越シリコーン社製のKR 26

1. KR 271, KR 272, KR 175, KR 280, KR 282, KR 285, KR 251, KR 155, KR 220, KR 201, KR 204, KR 205, KR 206, SA-4, ES 1001, ES 1001N, ES 1002T, KR 3093や東レシリコーン社製のSR 2100, SR 2101, SR 2107, SR 2110, SR 2108, SR 2109, SR 2115, SR 2400, SR 2410, SR 2411, SH 805, SH 806A, SH 840等が用いられる。シリコーン樹脂層の形成法としては、従来と同様、キャリア核体粒子の表面に噴霧法、浸漬法等の手段でシリコーン樹脂を塗布すればよい。

被覆層組成物はシリコーン樹脂溶液中に脂肪酸金属塩を添加して適宜のミキサーで分散して調整される。

また、キャリア抵抗を調整するためのカーボンブラック、金属化合物等の導電性粉末を添加してもよい。

本発明のキャリア粒子と共に用いられるトナー粒子としては、従来より公知の方法で得られたものが用いられる。具体的には、結着樹脂、

着色剤及び極性制御剤よりなる混合物を熱ロールミルで熔融混練した後、冷却固化せしめ、これを粉碎分級し、さらに脂肪酸金属塩を添加し、混合攪拌して得られる。また、トナーの流動性を良くするために流動化剤を使用することができる。

本発明トナーで使用される結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重

特開平3-242657 (4)

合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ強化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用することができる。

また、本発明に用いる着色剤としては、トナー用として公知のものがすべて使用できる。黒色の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、フニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等が使用できる。シアンの着色剤としては、例えば、フタロシアニンブルー、

メチレンブルー、ピクトリアブルー、メチルバイオレット、フニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用できる。マゼンタの着色剤としては、例えば、ローダミン6Gレーキ、ウオッチングレッド、ローズベンガル、ローダミンB、アリザリンレーキ等が使用できる。イエローの着色剤としては、例えば、クロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タートラジン等が使用できる。

極性制御剤としてはアミノ化合物、第4級アンモニウム化合物、有機染料等公知のものがいづれも使用できる。

流動化剤としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン等を挙げることができる。

キャリア並びにトナーの使用量としては、トナー粒子がキャリア粒子のシリコーン樹脂表面に付着して、その表面積の30〜90%を占める程度に両粒子を混合するのが好ましい。

【実施例】

キャリア製造例1

被覆層形成液の組成

シリコーン樹脂溶液	100重量部
トルエン	100重量部
カーボンブラック	3重量部
ステアリン酸亜鉛	10重量部

上記処方ホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径70 μ mの球状フェライト1000重量部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成し、キャリア粒子Iを得た。

キャリア製造例2

ステアリン酸亜鉛をステアリン酸アルミニウムとした以外はキャリア製造例1と同様にしてキャリア粒子IIを得た。

キャリア製造例3

ステアリン酸亜鉛をステアリン酸カルシウムとした以外はキャリア製造例1と同様にしてキャリア粒子IIIを得た。

キャリア製造例4

ステアリン酸亜鉛をパルミチン酸亜鉛とした以外はキャリア製造例1と同様にしてキャリア粒子IVを得た。

キャリア製造例5

ステアリン酸亜鉛を라우リン酸亜鉛とした以外はキャリア製造例1と同様にしてキャリア粒子Vを得た。

キャリア製造例6

ステアリン酸亜鉛を除いた以外はキャリア製造例1と同様にしてキャリア粒子VIを得た。

キャリア製造例7

被覆層形成液の組成

シリコーン樹脂溶液	100重量部
トルエン	100重量部
カーボンブラック	3重量部

上記処方ホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径70 μ mの球状フェライト1000重量部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成し、

特開平3-242657 (5)

キャリアを得た。このキャリアとステアリン酸亜鉛10重量部をVブレンダーを用いて混合し、キャリア粒子Ⅶを得た。

トナー製造例1

トナー粒子の組成

スチレン-n-ブチルメタ クリレート共重合体	87重量部
カーボンブラック	10重量部
モノアゾ染料の2:1型 クロム錯塩染料	3重量部

上記処方混合物を120℃の熱ロールで熔融混練した後、冷却固化せしめ、これをジェットミルで粉砕し、分級して平均9.0 μ mのトナー粒子を得た。このトナー粒子100重量部に疎水性シリカ0.5重量部、ステアリン酸亜鉛0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合し、トナー粒子Ⅰを得た。

トナー製造例2

外添する脂肪酸金属塩をステアリン酸亜鉛からステアリン酸アルミニウムに変えた以外はトナー製造例1と同様にしてトナー粒子Ⅱを得た。

トナー製造例3

外添する脂肪酸金属塩をステアリン酸亜鉛からステアリン酸カルシウムに変えた以外はトナー製造例1と同様にしてトナー粒子Ⅲを得た。

トナー製造例4

外添するステアリン酸亜鉛の量を0.5重量部から5重量部に変えた以外はトナー製造例1と同様にしてトナー粒子Ⅳを得た。

トナー製造例5

外添するステアリン酸亜鉛を除いた以外はトナー製造例1と同様にしてトナー粒子Ⅴを得た。

実施例1～8及び比較例1～5

表-1に示す組合せのキャリア粒子100重量部とトナー粒子3重量部を混合攪拌し現像剤とした。この現像剤をRICOPI FT-6550を用いた10万枚のコピーテストを行い、クリーニング性、フィルミング性を表-2に示す基準で評価した。

表-3に結果を示す。

(以下余白)

表-1

実施例のキャリアとトナーの組合せ

実施例	キャリア粒子	トナー粒子
実施例1	I	I
2	I	II
3	I	III
4	I	IV
5	II	I
6	III	I
7	IV	I
8	V	I
比較例1	I	V
2	II	V
3	VI	I
4	VI	V
5	VI	I

表-2
クリーニング性とフィルミング性の評価基準

評価	クリーニング性	フィルミング性
◎	未転写画像においてもクリーニング不良がまったく発生していない。	フィルミングがまったく発生していない。
○	未転写画像では若干のクリーニング不良が認められるが、通常の画像ではクリーニング不良が発生していない。	感光体上にわずかのフィルミングが認められるが、画像品質上は問題がない。
△	通常の画像で若干のクリーニング不良(黒スジ状)が認められる。	感光体上にフィルミングが認められ、画像上にわずかの地汚れが認められる。
×	クリーニング不良により若干のボジ現象、ネガ現象が認められる。	画像上に地汚れが多く、画像品質を調整する必要がある。
××	明らかにボジ現象、ネガ現象が認められ、画像品質上大きな問題である。	画像上に地汚れが極端に多く、調整可能な範囲を超えてしまっているため、感光体を交換する必要がある。

特開平3-242657 (6)

表-3
評価結果

	スタート時		2000枚		1万枚		2万枚		5万枚		10万枚	
	クリーニング性	フィルミ ング性	クリーニング性	フィルミ ング性	クリーニング性	フィルミ ング性	クリーニング性	フィルミ ング性	クリーニング性	フィルミ ング性	クリーニング性	フィルミ ング性
試験1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験2	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	××	××
2	○	○	○	○	○	△	○	×	○	××	○	××
3	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
4	○	○	○	○	△	○	×	△	××	×	×	×
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

【効果】

以上のように本発明の現像剤はクリーニング性がよく長期の使用においても感光体へのフィルミングが少なく、また安定した帯電を保持することができる。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁護士 友松 英 爾